

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

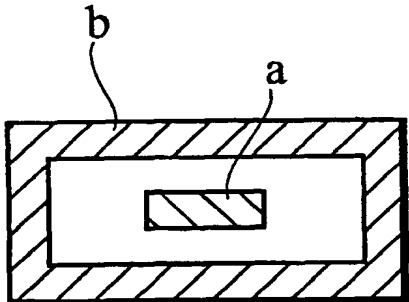
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033434 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/573 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10657 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-318042
2001 年 10 月 16 日 (16.10.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小高 文雄 (ODAKA, Fumio) [JP/JP]; 〒352-0035 埼玉県新座市栗原 6 丁目 7 番 10 号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SILICON CARBIDE SINTER AND SILICON CARBIDE SINTER OBTAINED BY THE PROCESS

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素焼結体の製造方法及び前記方法により得られた炭化ケイ素焼結体



(57) Abstract: A process for producing a silicon carbide sinter by the reaction sintering method, which comprises: a step (1) in which silicon carbide powders are dissolved or dispersed in a solvent to produce a powder mixture in a slurry form; a step (2) in which the resultant powder mixture is poured into a mold and dried to obtain a green shape; a step (3) in which the green shape is calcined in a vacuum or inert gas atmosphere at 1,200 to 1,900°C to obtain a calcine (1); a step (4) in which the calcine (1) is impregnated with a phenolic resin as a carbon source; a step (5) in which the calcine (1) impregnated with the carbon source is calcined in a vacuum or inert gas atmosphere at 900 to 1,400°C to obtain a calcine (2); and a step (6) in which the calcine (2) is impregnated with molten silicon metal by means of capillary to react the free carbon contained in the calcine (2) with the silicon sucked up by the calcine (2) by means of capillary to thereby obtain a silicon carbide sinter.

[続葉有]



(57) 要約:

反応焼結法を用いて炭化ケイ素焼結体を製造するに際し、

(1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、(2) 得られた混合粉体を成型型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(3) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200～1900℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、(4) 得られた仮焼体1に、炭素源としてフェノール樹脂を含浸させる工程と、(5) 得られた炭素源含浸仮焼体1を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下900～1400℃で仮焼して仮焼体2を得る工程と、(6) 得られた仮焼体2に毛細管現象により熔融した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体2中の遊離炭素と毛細管現象により前記仮焼体2中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素体を得る工程と、を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

明 細 書

炭化ケイ素焼結体の製造方法及び前記方法により得られた炭化ケイ素焼結体

- 5 本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願 2 0 0 1 - 3 1 8 0 4 2 号（出願日 2 0 0 1 年 1 0 月 1 6 日）に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

10 技術分野

- 本発明は、炭化ケイ素焼結体の製造方法及び前記製法により製造された炭化ケイ素焼結体に関する。更に詳しくは、本発明は半導体製造装置用部品、電子情報機器用部品、真空装置等の構造用部品として有用な、高密度で、かつ高純度の炭化ケイ素焼結体の製造方法、及び前記方法により得られた炭化ケイ素焼結体に関する。
- 15

背景技術

- 従来より、炭化ケイ素焼結体の製造法の 1 つとして反応焼結法が知られている。この反応焼結法は主に、（1）炭化ケイ素粉末と、炭素源からなる有機物質又は炭素粉末、例えばカーボンブラックとを溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する工程と；（2）得られた混合粉体を鑄込み成型、押出し成型、プレス成型に流し込み乾燥させ、グリーン体を得る工程と；（3）得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、加熱し、溶融した金属シリコン中に浸漬し、グリーン体中の遊離炭素と毛細管現象によりグリーン体中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素焼結体を得る工程と；からなっている。
- 20
- 25

前記製法により得られる炭化ケイ素焼結体は、従来より高温強度性、耐熱性

、耐摩耗性、耐薬品性等の優れた特性を活かして多くの用途で用いられてきた。

そして、最近では、電子情報機器材料、半導体製造用材料の分野において、ウェハの処理温度の上昇、ウェハ径の増大、処理単位の増大に伴って、従来の
5 石英部品における如き熱変形やフッ酸などの薬液洗浄による変質のない、さらに耐熱性が良好で、かつ、密度と純度の高い炭化ケイ素焼結体が要望されるに至った。

一方、前記反応焼結法により得られる炭化ケイ素焼結体は強度が高く成形加工に制限があったことから、前記グリーン体を製造した段階で成形加工を行う
10 ことが多かった。その際、グリーン体の強度が充分でないことより炭化ケイ素焼結体、特に複雑な形状の炭化ケイ素焼結体を製造するには細心の注意が必要であった。そのため、炭化ケイ素焼結体の成形加工性の改善を図るためにグリーン体のさらなる強度の向上が求められていた。

15 発明の開示

本発明者らは炭化ケイ素焼結体の製造プロセスにおいて、仮焼後のグリーン体即ち仮焼体 1 に、所定の方法を用いて炭素源としてのフェノール樹脂を含浸焼成させたところ、仮焼体 2 の強度が向上すると共に、密度が均一な炭化ケイ素焼結体が見出し本発明を完成するに至った。

20 即ち、請求項 1 に係る発明によれば、反応焼結法を用いて炭化ケイ素焼結体を製造するに際し、(1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、(2) 得られた混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(3) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 1200～1900℃で仮焼して仮焼体 1 を得る工程
25 と、(4) 得られた仮焼体 1 に、炭素源としてフェノール樹脂を含浸させる工程と、(5) 得られた炭素源含浸仮焼体 1 を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 900～1400℃で仮焼して仮焼体 2 を得る工程と、(6) 得られた仮焼

体 2 に毛細管現象により溶解した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体 2 中の遊離炭素と毛細管現象により前記仮焼体 2 中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素体を得る工程と、を有することを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法が提供される。

- 5 請求項 2 に係る発明によれば、前記工程 (1) における前記炭化ケイ素粉末は、(1) 液状のケイ素化合物と、加熱により炭素を生成する液状の有機化合物と、重合又は架橋触媒と、を均一に混合して得られた混合物を固化することにより固化物を得る固化工程と、(2) 得られた固化物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに非酸化性雰囲気下で焼結する焼結工程と、を有する製造方法により得られた炭化ケイ素粉末であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法が提供される。

請求項 3 に係る発明によれば、前記工程 (5) において得られる仮焼体 2 の曲げ強度が 20 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法が提供される。

- 15 請求項 4 に係る発明によれば、前記工程 (3) において得られた仮焼体 1 に、 $1 \sim 5 \text{ ton/cm}^2$ ($1000 \sim 5000 \text{ kg/cm}^2$ の条件で冷間等方プレス (CIP) 処理をしながら、毛細管現象により炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法が提供される。

- 20 請求項 5 に係る発明によれば、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法により製造された炭化ケイ素焼結体が提供される。

請求項 6 に係る発明によれば、体積抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の炭化ケイ素焼結体が提供される。

- 25 請求項 7 に係る発明によれば、炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が 5 ppm 未満であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の炭化ケイ素焼結体が提供される。

請求項 8 に係る発明によれば、密度が 2.9 g/cm^3 以上であることを特

徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体が提供される。

請求項 9 に係る発明によれば、曲げ強度が 400 MPa 以上であることを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体が提供される。

- 5 本発明によれば、前記炭化ケイ素焼結体の密度と純度が向上するという作用効果が得られる。

また、本発明によれば炭素源としてのフェノール樹脂を仮焼体 1 に含浸焼成させる工程を設けたことで、仮焼体 2 の強度が向上することにより、成形加工性が向上するという作用効果が得られる。

- 10 さらに、本発明によれば、従来同時に満たすことが極めて困難であるとされていた炭化ケイ素焼結体の密度及び純度の向上と、成形加工性の向上が同時に図られることとなった。これはまさに驚くべきことであった。

図面の簡単な説明

- 15 Fig. 1 は、炭化ケイ素焼結体の中心部と周辺部を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。まず、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造に用いられる成分について説明する。

- 20 (炭化ケイ素粉末)

本発明に用いられる炭化ケイ素粉末として、 α 型、 β 型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

- 25 この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素を用いることができる。炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、0.01～10

μm 程度、さらに好ましくは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である。粒径が、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが困難となりやすく、 $10 \mu\text{m}$ を超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため好ましくない。

- 5 高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後に得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

- 10 前記ケイ素化合物を含むケイ素源（以下、「ケイ素源」という。）として、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体を用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブ
15 トキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前記反応焼結法において酸化ケイ素とは、 SiO_2 の他
20 、シリカゲル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

- 25 これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が 20 ppm 以下であることが好ましく、 5 ppm 以下であることがさらに好ましい。

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフuran樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

- 5 前記反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮散
- 10 により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.55以上にすると遊離
- 15 炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は結晶成長を抑制する効果を持つため、得ようとする結晶成長サイズに応じてC/Si比を適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。
- 20 以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程
- 25 と、得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間

にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5 ppm以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前記粒度に適合するように処理する。

炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

(炭素源)

炭素源として用いられる物質は、酸素を分子内に含有し、加熱により炭素を残留する高純度有機化合物であるが、具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらはケイ素源と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のよう加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられるが、なかでも、レゾール型フェノール樹脂やノボラック型フェノール樹脂が好適である。特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用される。

(ケイ素源)

ケイ素源としては、高純度のテトラアルコキシシラン、その重合体、酸化ケイ素から選択される1種以上を用いる。本発明において、酸化ケイ素とは、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素を包含するものとする。ケイ素源としては、具体的には、テトラエトキシシランに代表されるアルコキシシラン、その低分子量重合体（オリゴマー）、及び、さらに重合度が高いケイ酸ポリマー等や、シリカ

ゾル、微粉体シリカ等の酸化ケイ素化合物が挙げられる。アルコキシシランとしては、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が例示され、なかでも、ハンドリング性の観点から、エトキシシランが好ましくは用いられる。

- 5 ここでオリゴマーとは重合度 2 ～ 15 程度の重合体を指す。これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が 20 ppm 以下であることが好ましく、5 ppm 以下であることがさらに好ましい。

(炭化ケイ素焼結体の製造方法)

続いて、本発明にかかる反応焼結法による炭化ケイ素焼結体の製造方法について、好ましい 1 実施態様を挙げて説明する。

- 本発明にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法の好ましい 1 実施態様は、(1)
15) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造する工程と、(2) 得られた混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(3) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 1200 ～ 1900℃ で仮焼して仮焼体 1 を得る工程と、(4) 得られた仮焼体 1 に、炭素源としてフェノール樹脂を含浸させる工程と、(5) 得られた炭
20 素源含浸仮焼体 1 を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 900 ～ 1400℃ で仮焼して仮焼体 2 を得る工程と、(6) 得られた仮焼体 2 に毛細管現象により溶解した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体 2 中の遊離炭素と毛細管現象により前記仮焼体 2 中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素体を得る工程と、を有する。以下、前記炭化ケイ素焼結体の製造方法について各工程毎に詳細に説明する。

(1) スラリー状の混合粉体を製造する工程について

スラリー状の混合粉体は、炭化ケイ素粉末と、消泡剤を溶媒中に溶解又は分

散することにより製造される。

この溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

前記溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒は不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としては、シリコーン消泡剤等が挙げられる。

前記攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、6～48時間、特に、12～24時間に渡って行うことが好ましい。

ところで、従来はスラリー状の混合粉体の製造工程において炭素源（例えばカーボンブラック）を混入していたが、その場合、混合粉体と炭素源を混ぜることが困難でしかも作業現場を汚さなくするために細心の注意が必要とされていた。それに対して本発明にあつては、炭素源を仮焼体1に含浸させる構成としたことで、前記作業性の問題が解消されるに至った。

（2）グリーン体を得る工程について

グリーン体は、スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形し、放置、脱型した後、乾燥により溶媒を除去することにより得られる。

スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形するには、一般的に鋳込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鋳込み成形時の成型型に流し込み、放置、脱型した後、40～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して

溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

本発明において、「グリーン体」とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体を意味する。

5 (3) 仮焼体1を得る工程について

仮焼体1は、グリーン体を仮焼することにより得られる。

仮焼の温度は1200～1900℃、好ましくは1200～1800℃、さらに好ましくは1500～1800℃である。1200℃未満であると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触が十分に促進されず接触強度が不足し取扱いが不便となり、また1900℃を超えると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体の粒成長が著しくなり、その後の熔融高純度シリコンの浸透が不十分となる。

前記仮焼の昇温速度は、800℃までは1～3℃/minが好ましく、800℃から最高温度までは5～8℃/minが好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

15 前記仮焼の最高温度保持時間は、10～120分が好ましく、20～60分がより好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前記仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で行うことが好適である。

20 本発明において、「仮焼体1」とは、前記グリーン体を仮焼することにより得られる気孔や不純物が取り除かれた反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいないものを意味する。一方、後に説明する「仮焼体2」とは、炭素源を含浸させた後の前記仮焼体1を仮焼することにより得られる反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいるものを意味する。従って、「仮焼体1」と「仮焼体2」は、区別されるべきものであることはいうまでもない。

尚、前記工程(3)において得られる仮焼体1の曲げ強度は、好適な態様に

において20MPa以上である。

(4) 仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させる工程について

仮焼体1に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させることにより、フェノール樹脂を含浸した仮焼体1が得られる。

- 5 含浸方法はフェノール樹脂が仮焼体1に含浸されるのであれば特に限定されることはないが、毛細管現象を利用してフェノール樹脂を含浸させることが好ましく、冷間等方プレス(CIP)法を用いてフェノール樹脂を仮焼体1に含浸させることがさらに好ましい。

- 10 毛細管現象を利用する場合、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズが大きくなるほど、周辺部と中心部の密度の差が大きくなり、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を得ることが困難になる傾向がある。一方、冷間等方プレス(CIP)法を用いてフェノール樹脂を仮焼体1に含浸させる場合にあっては、炭化ケイ素焼結体の体積が大きい場合であっても、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を制限なく製造することができる。よって、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズの制限を受けることなくフェノール樹脂を仮焼体1に均一に含浸させることができる観点からは、冷間等方プレス(CIP)法を用いることが好ましい。

- 20 冷間等方プレス(CIP)法を用いて仮焼体1に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させるには、従来公知の冷間等方プレス(CIP)処理装置を用いて以下の工程に従って仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させることができる。

- まず、仮焼体1と、炭素源としてのフェノール樹脂とを可撓性の型に加え、この型を密閉した後、残炭率を考慮してえられる計算値よりも過剰量であって、かつグリーン体が充分浸漬される量のフェノール樹脂を可撓性の型に加える。具体的には、仮焼体1：フェノール樹脂＝1：3～6（体積比）で前記可撓性型に加えることが好ましい。前記可撓性の型として、少なくとも緊密に密封することができかつ型内に収められた物質に圧力をあらゆる方向に同時に均一に与えることができるものを用いる。具体的には、ゴム型やゴム袋を使用する
- 25

ことが好ましい。また、フェノール樹脂は液状のレゾール型フェノール樹脂を用いることが好ましい。

次に、この密閉された型を加圧容器の加圧室に置き、さらに加圧用の液体を満たした後加圧容器の栓で封印する。前記加圧用の液体としては、圧縮率が高い液体を用いることができる。具体的には、圧縮率の高さと作業性が良好である観点から、水、30%硼酸水を使用することが好ましい。

その後、所定の条件下において冷間等方プレス（CIP）処理を行うことにより、仮焼体1に炭素源を含浸させる。前記冷間等方プレス（CIP）処理を行うには、室温において、1時間かけて1000~5000 kg/cm²まで加圧していき、その後前記条件で0.5時間保持することが好ましい。前記圧力が1000 kg/cm²以下だと含浸が不十分になり、5000 kg/cm²以上だと降圧時に破壊するおそれがある。さらに好ましくは、2時間かけて2500~3500 kg/cm²まで加圧していき、その後前記条件で1時間保持することにより冷間等方プレス（CIP）処理を行う。この際、所定の圧力に保持した後2時間かけて常圧まで降圧することが好ましい。

前記冷間等方プレス（CIP）処理を行うことにより、炭素源としてのフェノール樹脂が仮焼体1全体に均一に含浸され、結果として得られる最終製品の炭化ケイ素焼結体の純度が向上する。

本発明において「冷間等方プレス（CIP）処理（法）」とは、平衡圧又は静水圧を利用して成形体の全表面に均一に高圧を与える処理方法を意味する。尚、冷間等方プレス（CIP）処理には、圧力媒体として前記液媒体を用いる処理法の他に、ガス媒体を用いるものもある。前記冷間等方プレス（CIP）処理条件を満たすものであれば、ガス媒体を用いる処理法を用いてもかまわないが、経済的観点から液媒体を用いて冷間等方プレス（CIP）処理を行うことが好ましい。

（5）仮焼体2を得る工程について

仮焼体2は、前記工程により得られるフェノール樹脂が含浸された仮焼体1

を仮焼することにより得られる。

この仮焼により反応焼結に寄与する炭素成分を得ることができる。

仮焼の温度は900～1400℃、好ましくは900～1200℃、さらに好ましくは950～1100℃である。900℃未満であると、炭化が不充分となり、また、1400℃を超えると、炭化成分が揮発するおそれがある。また、前記仮焼の昇温速度は、600℃までは2～4℃/minが好ましく、600℃から最高温度までは8～10℃/minが好ましいが、焼結体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。前記仮焼の最高温度保持時間は、10～60分が好ましく、20～30分がより好ましいが、仮焼体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前記仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。

前記工程（5）において得られる仮焼体2の曲げ強度は、20MPa以上であり、さらに好ましい態様において23MPa以上である。このように仮焼体2は仮成形するに十分な強度を有することより、仮焼体2について仮成形することで、最終的に炭化ケイ素焼結体の成形加工性が改善される。即ち、仮焼体（2）の強度の向上を通じて成形加工性が向上する。

（6）炭化ケイ素体を得る工程について

前記工程を経て製造された焼結体2を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には1450～1700℃迄加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬することにより炭化ケイ素体（焼結体）が得られる。

焼結体2を溶融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象により焼結体2中の気孔に浸透し、このシリコンと焼結体2中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、焼結体2中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。

シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したよ

うに1420～2000℃程度で起こるので、1450～1700℃迄加熱された熔融高純度金属シリコンが、焼結体2中に浸透した段階で、遊離炭素との反応が進行する。

また、焼結体2を熔融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されず、
5 大きさや、焼結体2中の遊離炭素の量により適宜決定する。高純度金属シリコンは、1450～1700℃迄、好ましくは、1550～1650℃迄加熱して熔融させるが、この熔融温度が1450℃未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象により焼結体2に浸透しなくなり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう。

- 10 高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、2～5mmの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が1ppm未満のものを意味する。

- 15 前記のように焼結体2中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて、生成した炭化ケイ素が焼結体2中の気孔を埋めることにより、高密度な、かつ良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体を得られる。

以上の反応焼結法により高純度、高密度、高韌性でかつ導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体を得ることができる。前記反応焼結法において、本発明の前記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

- 20 かくして得られた炭化ケイ素焼結体は、十分に高密度化されており、密度は 2.9 g/cm^3 以上である。一般に、焼結体の密度が 2.9 g/cm^3 未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大して汚染性が悪化することが報告されていることから、本発明の炭化ケイ素焼結体は良好な力学的特性と電気的特性を有する
25 ものといえる。好ましい態様における本発明の炭化ケイ素焼結体の密度は、 3.0 g/cm^3 以上である。

また、得られた焼結体が多孔質体であると、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性や

機械強度に劣る、洗浄が困難である、微小割れが生じて微小片が汚染物質となる、ガス透過性を有する等の物性的に劣る点を有することになり、用途が限定されるなどの問題点が生じてくる。本発明の炭化ケイ素焼結体にあっては前記多孔質体であることに起因する問題は生じ難い。

- 5 本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の不純物の総含有量は、5 ppm未満、好ましくは3 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満であるが、半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれるケイ素、炭素、酸素以外の不純物の総含有量を1 ppm未満にすることができる。
- 10
- 15

その他、本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の好ましい物性について検討するに、例えば、室温における曲げ強度は400～700 MPa、ビッカース硬度は1500 kgf/mm²以上、ポアソン比は0.14～0.21、熱膨張率は $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}$ (°C⁻¹)、熱伝導率は150 W/m・K以上、比熱は0.60～0.70 J/g・K、比抵抗は $1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以下である。

20

以上のようにして得られる本発明の炭化ケイ素焼結体は、好適には以下のような物性を有する。

- 本発明の炭化ケイ素焼結体は、体積抵抗が1 $\Omega \text{ cm}$ 以下、さらに好ましい態様に於いて0.5～0.05 $\Omega \text{ cm}$ である。
- 25

本発明の炭化ケイ素焼結体は、炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不可避的元素、即ち不純物元素の総含有量は5 ppm未満である。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、密度が 2.9 g/cm^3 以上、さらに好ましい態様において $3.00 \sim 3.15 \text{ g/cm}^3$ である。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、曲げ強度が 400 MPa 以上、さらに好ましい態様において 500 から 700 MPa である。

5 前記の製造方法により得られた焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の焼結体は、円柱状試料（焼結体）を形成させ、これを径方向にスライス加工することによって製造することができ、その加工方法として、放電加工が好適に用いられる。そして、半導体製造部品、電子情報機器用部品等の使用に供される。

10 ここで、本発明による焼結体製部品が使用される主な半導体製造装置としては、露光装置、レジスト処理装置、ドライエッチング装置、洗浄装置、熱処理装置、イオン注入装置、CVD装置、PVD装置、ダイシング装置等を挙げる
15 ことができ、部品の一例としては、ドライエッチング装置用のプラズマ電極、防護リング（フォーカスリング）、イオン注入装置用のスリット部品（アパーチャー）、イオン発生部や質量分析部用の防護板、熱処理装置やCVD装置におけるウェハ処理時に用いられるダミーウェハ、また、熱処理装置、CVD装置やPVD装置における発熱ヒーター、特にウェハをその下部において直接加熱するヒーター等が挙げられる。

電子情報機器用部品としては、ハードディスク装置用のディスク基盤や薄膜
20 磁気ヘッド基盤等が挙げられ、また、光磁気ディスク表面や各種摺動面に対する薄膜形成のためのスパッタリングターゲットもこの部品に包含される。

光学用部品としては、シンクロトロン放射光（SR）、レーザー光等の反射鏡等にも使用できる。

本発明の製造方法においては、本発明の前記加熱条件を満たしうるものであ
25 れば、特に製造装置等に制限はなく、焼結用の型の耐圧性を考慮すれば、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ

素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量 1 p p m 以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年 I U P A C 無機化学命名法改訂版の周期律表における 1 族から 1 6 族元素に属し、かつ

5 C 無機化学命名法改訂版の周期律表における 1 族から 1 6 族元素に属し、かつ、原子番号 3 以上であり、原子番号 6 ~ 8 及び同 1 4 ~ 1 6 の元素を除く元素をいう。

以上、好ましい 1 実施態様を挙げて説明してきたが、本発明は上記実施態様に限定されないことはいうまでもない。

- 10 上記実施態様においては、(5) 仮焼体 2 を得る工程に続いて、(6) 仮焼体 2 に金属シリコンを含浸させて、仮焼体 2 中に吸い上げられたシリコンと反応させることにより炭化ケイ素体を得る構成をとっていた。

- この場合、成形加工性の向上を図る観点からすれば、(5) 仮焼体 2 を得る工程に続いて、(5-1) 仮焼体 2 を所定形状に成形加工する工程を経由した
- 15 後に、(6) 仮焼体 2 に金属シリコンを含浸させて、仮焼体 2 中に吸い上げられたシリコンと反応させることにより炭化ケイ素体を得る構成としてもよい。

- 前記仮焼体 2 の強度は、従来法の仮焼体の強度よりも高く、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体の強度よりも低い。そのため、前記 (5-1) 工程、即ち、成形加工に適した強度を有する前記仮焼体 2 を加工する工程、を経由する構
- 20 成をとることにより成形加工性の向上を図ることができる。

また、成形加工性の向上を図る観点からすれば、(3) 仮焼体 1 を得る工程に続いて (3-1) 仮焼体 1 を所定形状に成形加工する工程を経由した後に、(4) 仮焼体 1 にフェノール樹脂を含浸させる構成としてもよい。

- 前記仮焼体 1 の強度は、従来法の仮焼体の強度よりも高く、最終的に得られ
- 25 る炭化ケイ素焼結体の強度よりも低い。そのため、前記 (3-1) 工程、即ち、成形加工に適した強度を有する前記仮焼体 1 を加工する工程、を経由する構成をとることにより成形加工性の向上を図ることができる。

実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

5 [実施例 1]

まず、炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $1.1 \mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末（特開平 9—48605 号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量 5 ppm 以下の炭化ケイ素／1.5 重量％のシリカを含有）100 部に対して、水 40 部と、解膠剤 0.3 部と、バインダー 3 部を添加し、さらに 24 時間
10 ボールミルで分散混合し、粘度 1 ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。

このスラリー状の混合粉体を長さ 60 mm、幅 10 mm、厚み 5 mm の石膏型に鑄込み、24 時間、22℃で自然乾燥させてグリーン体を得た。

次に、得られたグリーン体を、内径 200 mm、高さ 80 mm の黒鉛製のるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で 1800℃まで 10 時間かけて昇温し、前記温度で 1 時間仮焼して仮焼体 1 を得た。
15

そして、フェノール樹脂として、成形体の体積の 6 倍量のレゾール型フェノール樹脂（住友ケミカル社製、商品名「SK ライト」）をゴム型に入れた後、1540℃、圧力 1.2 トンの条件で冷間等方圧（CIP）処理することにより、前記焼結体 1 にフェノール樹脂を含浸させた。

20 この CIP 処理後、フェノール樹脂を含浸した仮焼体 1 を前記と同様にして 1200℃で仮焼して仮焼体 2 を得た。

その後、Si 源として金属シリコンを用いて、1540℃下において、Si 含浸処理を行うことにより反応焼結体を得た。

[実施例 2]

25 CIP 圧力を 3 トンにしたことを除いて、前記実施例 1 と同様にして反応焼結体を得た。

[参考例 1]

CIP圧力を0.9トンにしたことを除いて、前記実施例1と同様にして反応焼結体を得た。

[参考例2]

まず、炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $1.1\mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末
5 (特開平9—48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量
5ppm以下の炭化ケイ素/1.5重量%のシリカを含有)100部に対して
、水50部と、炭素源としてのカーボンブラック粉末8部、解膠剤としてポイ
ズ532A(花王(株)社製)1.8部と、バインダーとしてPVA(関東化学
学(株)社製、試薬グレード)3部を添加し、さらに24時間ボールミルで分
10 散混合し、粘度2ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。

このスラリー状の混合粉体を長さ60mm、幅10mm、厚み5mmの石膏
型に鑄込み、24時間、22℃で自然乾燥させてグリーン体を得た。

次に、得られたグリーン体を、内径200mm、高さ80mmの黒鉛製の
つば内で、アルゴン雰囲気下、真空下の条件で1800℃まで10時間かけて
15 昇温し、前記温度で1時間、仮焼した。

その後、Si源として金属シリコンを用いて、1540℃下において、Si
含浸処理を行うことにより反応焼結体を得た。

[参考例3]

まず、炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $1.1\mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末
20 (特開平9—48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量
5ppm以下の炭化ケイ素/1.5重量%のシリカを含有)100部に対して
、レゾール型フェノール樹脂108部、水50部と、解膠剤としてポイズ53
2A(花王(株)社製)1.0部と、バインダーとしてPVA(関東化学(株)
)社製、試薬グレード)3部を添加し、さらに24時間ボールミルで分散混合
25 し、粘度10ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。

このスラリー状の混合粉体を長さ60mm、幅10mm、厚み5mmの石膏
型に鑄込み、24時間、22℃で自然乾燥させてグリーン体を得た。

[評価]

得られた実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 の炭化ケイ素焼結体について、以下のようにして、密度（周辺密度、中心部密度）、体積抵抗（周辺抵抗、中心部抵抗）、曲げ強度を測定した。また、実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 の仮焼体
5 1 及び／又はグリーン体の曲げ強度を測定した。得られた試験結果を表 1 に示す。

（アルキメデス法による密度の測定法）

炭化ケイ素焼結体の密度は J I S R 1 6 3 4 に従って測定した。

また、図 1 の炭化ケイ素焼結体の断面図に示される炭化ケイ素焼結体の中心
10 と周辺の密度を測定した。

（4 端子法による体積抵抗率の測定方法）

炭化ケイ素焼結体の 4 端子法による体積抵抗率は、三菱化学社製「ロレスター A p」を用いて測定した。尚、測定条件は、ピン間隔 5 0 mm、サンプルサイズ（長さ 6 0 mm、幅 1 5 mm、厚み 3 mm）である。図 1 示される、それ
15 ぞれ中心 a（中心から 5 × 2 mm、1 0 × 5 mm の断面）と周辺 b（側表面から 2 mm、1 0 × 5 mm の断面）の体積抵抗率を測定した。

（3 点曲げ強度）

炭化ケイ素焼結体の 3 点曲げ試験は、J I S R 1 6 0 1 に従って行った。

		条件	結果						
		フェノール含浸 CIP処理 ton/cm ²	仮焼体 2 ^注 (仮焼体)	反応焼結体					
				強度 [Mpa]	密度 [g/cm ³]		体積抵抗 [Ω cm]		強度 [Mpa]
					周辺	中心	周辺	中心	
実施例	1	1.2	21	3.10	3.09	0.09	0.08	421	
	2	3	24	3.11	3.11	0.12	0.11	453	
参考例	1	0.9	16	3.11	3.01	0.08	0.05	322	
	2	-	13	2.88	2.90	0.04	0.06	305	
	3	-	クラック発生のため測定不能						
備考		注) 実施例においては仮焼体 2、参考例 2 においては仮焼体							

以上の結果から、以下のことが確認された。

5 (1) 反応焼結体について

実施例 1 及び 2 において、反応焼結体の周辺と中心における密度と体積抵抗に差がないことから、本発明によれば密度が均一な純度の高い反応焼結体を得られることが確認された。また、本発明による反応焼結体は良好な曲げ強度を有することも確認された。

- 10 これは、炭素源としてカーボンブラックを使用した参考例 2 にあっては、反応焼結体の周辺と中心における密度はいずれも低く、しかも体積抵抗及び曲げ強度も本実施例よりも劣っていたことから判断して、実施例において炭素源として用いたフェノール樹脂の粒子が、従来炭素源として用いられていたカーボンブラックの粒子に比べて細かいことに起因して反応焼結体の密度の均一性や
- 15 強度が向上したものと推測される。

また、参考例 3 の結果から明らかなように、スラリー混合粉体を調製する段階でフェノール樹脂を混入して炭化ケイ素焼結体を製造することは困難であるが、CIP法を用いる本発明によれば炭素源としてフェノール樹脂を用いた炭化ケイ素焼結体が最適に製造されることが明確になった。

5 (2) 仮焼体 2 (仮焼体) について

実施例 1 及び 2 の仮焼体 2 の曲げ強度は、従来法により製造された参考例 2 の仮焼体の曲げ強度の約 1.5 倍であったことより、本発明によれば仮焼体 2 の強度が顕著に向上することが確認された。

(3) 作業性等について

- 10 スラリー状の混合粉体を調整する段階において、従来の炭素源としてカーボンプラックを使用する製法にあっては、作業現場を汚さぬようカーボンプラックの取扱いには細心の注意が必要とされ、しかもカーボンプラックの混合に時間がかかっていた。ところが、本発明（実施例 1 及び 2）にあってはカーボンプラックの取扱いが取り除かれたことで、従来の問題が解決され作業環境の改善と作業性の向上が図られることとなった。
- 15

産業上の利用可能性

本発明は、以上のような構成を有することより、以下のような作用効果を奏する。

- 20 (1) 高純度、かつ高強度の炭化ケイ素焼結体を得られる。
- (2) 所定の強度を有する仮焼体 2 の成形を介して炭化ケイ素焼結体を得られることより、炭化ケイ素焼結体の成形加工性が向上する。
- (3) 作業環境の改善と作業性が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 反応焼結法を用いて炭化ケイ素焼結体を製造するに際し、

(1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散し、スラリー状の混合粉体を製造
5 する工程と、(2) 得られた混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン
体を得る工程と、(3) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰
気下1200～1900℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、(4) 得られた
仮焼体1に、炭素源としてフェノール樹脂を含浸させる工程と、(5) 得られ
た炭素源含浸仮焼体1を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下900～1400
10 ℃で仮焼して仮焼体2を得る工程と、(6) 得られた仮焼体2に毛細管現象に
より熔融した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体2中の遊離炭素と毛細管現
象により前記仮焼体2中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより
炭化ケイ素体を得る工程と、を有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

2. 前記工程(1)における前記炭化ケイ素粉末は、(1) 液状のケイ素化
15 合物と、加熱により炭素を生成する液状の有機化合物と、重合又は架橋触媒と
、を均一に混合して得られた混合物を固化することにより固化物を得る固化工
程と、(2) 得られた固化物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに非
酸化性雰囲気下で焼結する焼結工程と、を有する製造方法により得られた炭化
ケイ素粉末であることを請求項1に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

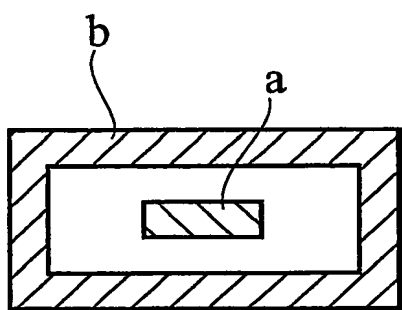
20 3. 前記工程(5)において得られる仮焼体2の曲げ強度が20MPa以上
である請求項1又は2に記載の炭化ケイ素焼結体の製造方法。

4. 前記工程(3)において得られた仮焼体1に、1～5ton/cm²の
条件で冷間等方プレス処理をしながら、毛細管現象により炭素源としてのフェ
ノール樹脂を含浸させる請求項1～3のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体の
25 製造方法。

5. 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造された炭化ケイ素
焼結体。

6. 体積抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下である請求項 5 に記載の炭化ケイ素焼結体。
7. 炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が 5 ppm 未満である請求項 5 又は 6 に記載の炭化ケイ素焼結体。
8. 密度が 2.9 g/cm^3 以上である請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の炭
- 5 化ケイ素焼結体。
9. 曲げ強度が 400 MPa 以上である請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/573

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/573, C04B35/52Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 2002/070485 A1 (BRIDGESTONE CORP.), 13 June, 2002 (13.06.02), & JP 2001-19552 A Full text	1-3, 5-9 2 4
X Y A	JP 8-151268 A (Kyocera Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Full text (Family: none)	1, 3, 5-9 2 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2003 (07.01.03)Date of mailing of the international search report
21 January, 2003 (21.01.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.¹ C04B35/573

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.¹ C04B35/573, C04B35/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	US 2002/070485 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 2002.06.13, 全文 & JP 2001-19552 A, 全文	1-3, 5-9 2 4
X Y A	JP 8-151268 A (京セラ株式会社) 1996.06.11, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5-9 2 4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
07.01.03

国際調査報告の発送日

21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
深草 祐一



4T 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416